

Fünf- und sechsfach koordinierte Hydrido(phenolat)- und Hydrido(thiophenolat)-Komplexe von Ruthenium und Osmium[☆]

Miguel Angel Tena, Oliver Nürnberg und Helmut Werner*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, W-8700 Würzburg

Eingegangen am 9. März 1993

Key Words: Hydrido complexes / Phenolate complexes / Thiophenolate complexes / Insertion reactions / Bond cleavage, Os–H / Ruthenium complexes / Osmium complexes

Penta- and Hexacoordinate Hydrido(phenolate) and Hydrido(thiophenolate) Complexes of Ruthenium and Osmium[☆]

The hydrido(phenolate)- and hydrido(thiophenolate)ruthenium and -osmium complexes $[\text{MH}(\text{EC}_6\text{X}_5)(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2]$ (**2–4**, **10**, **11**, **15–19**) have been prepared from $[\text{MHCl}(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2]$ and NaEC_6X_5 in good to excellent yields. Whereas in **2**, **3**, **15**, **16** and in all the hydrido(thiophenolate) complexes the EC_6X_5 ligand is η^1 -bonded (by O or S), in **4** and **17** the pentachlorophenolate is coordinated in a bidentate mode. This is confirmed by the X-ray structural analysis of **4** which reveals a

surprisingly short Os–Cl distance. The compounds **2** and **3** react with O_2 to give stable 1:1 adducts **7**, **8** and with CS_2 by insertion to yield $[\text{MH}(\eta^2\text{-S}_2\text{COC}_6\text{X}_5)(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2]$ (**5**, **6**). From **10**, **11**, **19** and CS_2 , the corresponding trithiocarbonate complexes **12**, **13**, **20** have been prepared. Treatment of **4** with Cl_2 leads to the formation of $[\text{OsCl}(\eta^2\text{-OC}_6\text{Cl}_5)(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2]$ (**9**) by cleavage of the Os–H bond.

Im Rahmen von Untersuchungen zur Aktivierung kleiner Moleküle an Übergangsmetallzentren haben wir uns in jüngster Zeit mit dem Verhalten von Verbindungen des Typs $[\text{MHCl}(\text{CO})(\text{PR}_3)_2]$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$; $\text{PR}_3 = \text{PiPr}_3, \text{PMe}_t\text{Bu}_2$) beschäftigt^[1]. Obwohl diese fünffach koordinierten Komplexe bereitwillig H_2 und O_2 ^[2], aber auch CO , Olefine und Alkine addieren^[1,3], blieben bisher alle Versuche erfolglos, sie mit Allen-artigen Molekülen wie CO_2 , CS_2 oder SCNR zur Umsetzung zu bringen.

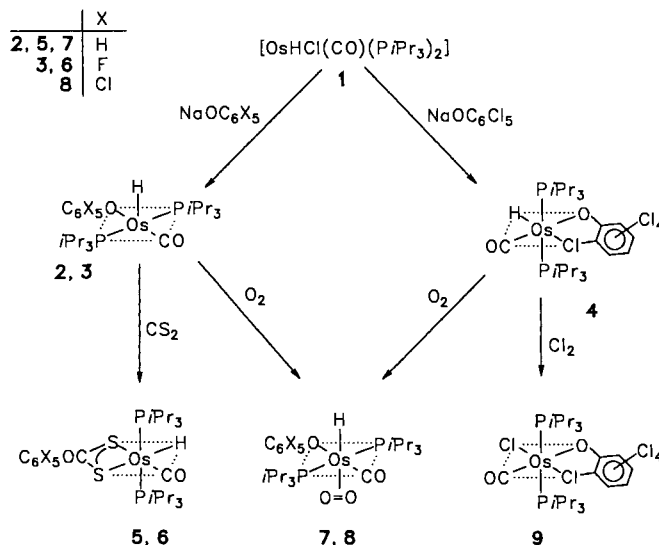
Eine Möglichkeit, die Reaktivität des Systems $[\text{MHCl}(\text{CO})(\text{PR}_3)_2]$ zu modifizieren, schien uns der Austausch von Cl gegen OR und SR zu sein. Komplexe der elektronenreichen Übergangsmetalle mit einer M–OR-Bindung galten zwar über einen längeren Zeitraum als wenig stabil, doch haben kürzlich publizierte Arbeiten vor allem von Bryndza und Bercaw^[4], aber auch von Bergman^[5] und Gladysz^[6] gezeigt, daß diese Auffassung nicht länger haltbar ist. Wir berichten nachfolgend über die Herstellung von Hydridoruthenium- und -osmium-Verbindungen mit Phenolat- und Thiophenolat-Liganden sowie über ihre Umsetzungen mit O_2 , Cl_2 und CS_2 .

Synthese und Reaktionen der Osmium-Komplexe

Die Chloro(hydrido)-Verbindung **1** reagiert mit NaOC_6H_5 , NaOC_6F_5 und NaOC_6Cl_5 bei Raumtemperatur unter Austausch des Chloro- gegen einen Phenolato-Liganden. Während **2** und **3** (siehe Schema 1) rote Feststoffe sind, wird **4** in Form gelber Kristalle isoliert, die wesentlich weniger luftempfindlich als **2** und **3** sind. Der Farbunterschied deutet bereits an, daß **4** wahrscheinlich nicht ein fünffach, sondern ein sechsfach koordiniertes Zentralatom enthält und der Pentachlorophenolato-Ligand zweizählig, d.h. über O und

Cl, gebunden ist. Diese Annahme wird durch das ^{13}C -NMR-Spektrum gestützt. In diesem beobachtet man 6 Signale für die Ring-Kohlenstoff-Atome, was darauf hinweist, daß diese alle chemisch verschieden sind und somit keine freie Drehbarkeit um die O– C_6Cl_5 -Bindung vorliegt.

Schema 1



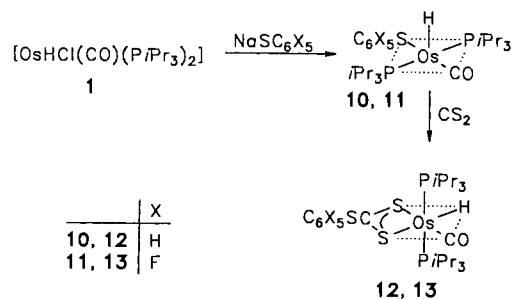
Die Umsetzungen von **2** und **3** mit CS_2 verlaufen ebenfalls bereits bei Raumtemperatur und liefern die Komplexe **5** und **6** in einer Ausbeute von fast 90%. Möglicherweise wird CS_2 zuerst an die freie Koordinationsstelle am Metall-Atom addiert, bevor dann eine Einschiebung in die *cis*-ständige Os–O-Bindung stattfindet. In den ^1H -NMR-Spektren von

5 und **6** findet man das Hydrido-Signal bei $\delta \approx -13.8$, d.h. deutlich tieffeldverschoben im Vergleich zu den Phenolato-Verbindungen **2** ($\delta = -20.72$) und **3** ($\delta = -31.71$). Nach unseren Beobachtungen, die wir nicht nur bei Osmium-, sondern auch bei Iridium-Komplexen^[7] gemacht haben, tritt in sechsfach koordinierten Verbindungen die Resonanz eines metallgebundenen Protons generell bei niedrigerem Feld als in vergleichbaren fünffach koordinierten Molekülen auf. Im Gegensatz zu **4** erscheinen in den ¹³C-NMR-Spektren von **5** und **6** nur 4 Signale für die C₆X₅-Kohlenstoff-Atome, was mit dem Strukturvorschlag übereinstimmt.

Ein noch größerer Unterschied in der chemischen Verschiebung für das Hydrido-Signal als zwischen **2**, **3** und **5**, **6** ist zwischen den Hydrido(phenolato)-Komplexen **2**, **4** und den entsprechenden O₂-Addukten **7**, **8** festzustellen. Beim Einleiten von O₂ in eine THF- bzw. Dichlormethan-Lösung der Ausgangsverbindungen bilden sich diese Komplexe in guter bis sehr guter Ausbeute und werden als farblose, luftstabile Feststoffe isoliert. Der O₂-Ligand ist sehr fest gebunden, was nicht nur in der Stabilität von **7** und **8** beim Erwärmen im Vakuum, sondern auch in den spektroskopischen Daten (z.B. der Erniedrigung der O–O-Valenzschwingung von $\tilde{\nu} = 1556 \text{ cm}^{-1}$ in freiem O₂ auf $\tilde{\nu} = 836 \text{ cm}^{-1}$ in **7** bzw. 835 cm^{-1} in **8**) zum Ausdruck kommt. Die *trans*-Stellung von O₂ zum Hydrido-Liganden, der ein sehr guter σ -Donor ist, könnte hierfür entscheidend sein. Die Umsetzung von **4** mit Cl₂ führt nicht zu einer oxidativen Addition und Bildung eines Os^{IV}-Komplexes (vgl. hierzu [OsH₂Cl₂(PiPr₃)₂]^[8]), sondern zu einer Spaltung der Os–H-Bindung und damit zum Chloro(pentachlorphenolato)osmium(II)-Derivat **9**. Auch hier ist, wie schon die Farbe (Gelb) anzeigt, der OC₆Cl₅-Ligand wahrscheinlich zweizählig gebunden.

Auf sehr ähnliche Weise wie **2** und **3** sind auch die analogen Hydrido(thiophenolato)-Verbindungen **10** und **11** zugänglich (Schema 2). Die Bindungsbeziehung Os–OC₆X₅ und Os–SC₆X₅ (X = H, F) in den fünffach koordinierten Komplexen **2**, **3** und **10**, **11** ist vermutlich sehr ähnlich, wie an dem geringen Unterschied in der CO-Valenzschwingung (z.B. **2**: $\tilde{\nu} = 1884 \text{ cm}^{-1}$; **10**: $\tilde{\nu} = 1875 \text{ cm}^{-1}$) und in der Lage des Hydrido-Signals (**2**: $\delta = -20.72$; **10**: $\delta = -19.43$) zu erkennen ist. Die Verbindungen **10** und **11** reagieren bereitwillig mit CS₂ unter Insertion; der oktaedrische Phenylthiocarbonato-Komplex **12** entsteht dabei quantitativ. Der in Schema 2 gezeigte Strukturvorschlag für **10**, **11** und **12**, **13** wird dadurch gestützt, daß in den jeweiligen ¹³C-NMR-

Schema 2



Spektren nur 4 Signale für die SC₆X₅-Kohlenstoff-Atome auftreten. Ein mit **10** vergleichbarer Osmium(II)-Komplex der Zusammensetzung [OsCl(SC₆H₅)(N₂)(PMe₂Ph)₃] wurde kürzlich von Cruz-Garriz et al. beschrieben^[9]; im Unterschied zu **10** ist das Osmium-Atom hier allerdings sechsfach koordiniert, was vermutlich mit der wesentlich geringeren Raumerfüllung von PMe₂Ph im Vergleich zu PiPr₃ zusammenhängt.

Molekülstruktur von [OsH(η^2 -OC₆Cl₅)(CO)(PiPr₃)₂] (**4**)

Zur Bestätigung des in Schema 1 angegebenen Strukturvorschlags für den Pentachlorphenolato-Komplex wurde eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abb. 1 gezeigt; ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind in der dazugehörigen Legende zusammengestellt. Das Zentralatom ist erwartungsgemäß oktaedrisch koordiniert, wobei die Phosphan-Liganden eine *trans*-Position einnehmen. Das Phenolat-Sauerstoff-Atom ist *trans* zu CO und der *ortho*-ständige Cl-Substituent des Rings *trans* zum Hydrido-Liganden gebunden. Der Abstand Os–Cl1 beträgt 2.574(1) Å und ist damit nur um ca. 0.15 Å länger als die kovalente Os–Cl-Bindung in [OsCl(CH=CHPh)(CO)(PiPr₃)₂] [2.444(3) Å]^[1b] oder vergleichbaren Chloro(carben)- und Chloro(vinyliden)osmium-Komplexen (2.396 bis 2.466 Å)^[10,11]. Struchkov et al. haben kürzlich die Struktur der Pentachlorphenolatogold-Verbindung [Au(OC₆Cl₅)(PPh₃)] beschrieben und zu einem *ortho*-ständigen Chlor-Substituenten einen Abstand Au–Cl von 3.153 Å bestimmt^[12]. Dieser Wert ist um mehr als 0.8 Å größer als der einer Au–Cl-Einfachbindung^[13], d.h. daß in dem Gold-

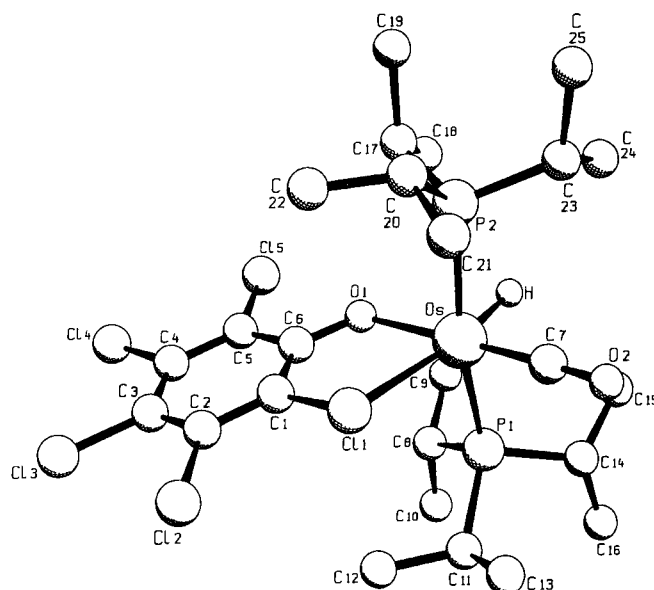


Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Os–O1 2.124(3), Os–Cl1 2.574(1), Os–P1 2.371(1), Os–P2 2.368(1), Os–C7 1.820(6), Os–H 1.49(6), C6–O1 1.291(6), C7–O2 1.157(6), C1–Cl1 1.739(5); P1–Os–P2 164.32(4), O1–Os–C7 176.1(2), Cl1–Os–H 173(2), O1–Os–Cl1 77.0(1), O1–Os–P1 91.5(1), O1–Os–P2 88.6(1), Cl1–Os–C7 99.4(2), Cl1–Os–P1 95.20(4), Cl1–Os–P2 100.09(5), P1–Os–C7 90.3(2), P2–Os–C7 90.6(2), Os–Cl1–C1 98.4(2), Os–O1–C6 122.9(3), Os–C7–O2 176.9(5)

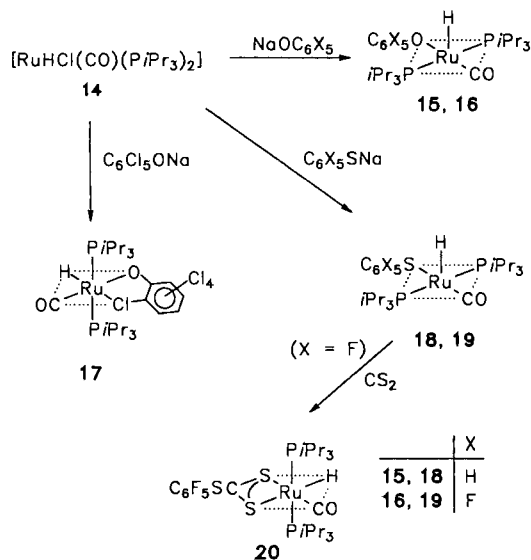
Komplex eine wesentlich schwächere Wechselwirkung M–Cl als in **4** vorliegt.

Ein auffallendes Strukturmerkmal von **4** ist, daß die Chlor-Atome und das Phenolat-Sauerstoff-Atom nicht genau in der durch die sechs Ring-Kohlenstoff-Atome definierten Ebene liegen. Dabei befindet sich Cl1 auf der einen und O1 auf der anderen Seite der Ebene. Auch die Chlor-Atome Cl2–Cl5 sind nicht planar zu C1–C6; die Ausbiegung ist erwartungsgemäß größer für Cl2 und Cl5 als für die weiter vom Osmium-Atom entfernten Atome Cl3 und Cl4. Insgesamt ergibt sich eine leichte Wellung des MOCCl-Fünfrings, wie es in ähnlicher Form schon für einen Trichlorphenolatocobalt(II)-Komplex beobachtet worden ist^[14].

Phenolat- und Thiophenolatruthenium-Komplexe

Die zu **1** strukturanaloge Hydridoruthenium-Verbindung **14**^[1a] reagiert ebenfalls bereits bei Raumtemperatur mit NaOC₆H₅, NaOC₆F₅ und NaOC₆Cl₅. Unter Cl/OAr-Austausch bilden sich in sehr guter Ausbeute die Komplexe **15**–**17** (Schema 3), die sich in ihrer Farbe nur wenig, in den NMR-spektroskopischen Daten jedoch deutlich unterscheiden. Im ¹³C-NMR-Spektrum von **15** findet man vier Resonanz-Signale für die Sechsring-Kohlenstoff-Atome, während im entsprechenden Spektrum von **17** sechs Signale erscheinen. **15** dürfte damit ebenso wie **2** ein fünffach koordiniertes, **17** dagegen (wie **4**) ein sechsfach koordiniertes Zentralatom besitzen. Der vermutete Strukturunterschied zeigt sich auch in der Lage des Hydrido-Signals. Während dieses im ¹H-NMR-Spektrum von **15** bei $\delta = -23.63$ auftritt, beobachtet man es im Spektrum von **17** bei $\delta = -15.78$. Da die chemische Verschiebung im Fall von **16** ($\delta = -23.05$) sehr ähnlich zu derjenigen von **15** ist, nehmen wir an, daß der Pentafluorphenolato-Ligand einzähnig gebunden ist.

Schema 3



Interessanterweise haben Caulton et al. vor kurzem^[15] über die Darstellung und Charakterisierung der mit **15** gut

vergleichbaren Verbindung [RuH(OC₆H₅)(CO)(PMe_tBu₂)₂] berichtet und im IR-Spektrum (in C₆D₆) die CO-Valenzschwingung bei $\tilde{\nu} = 1898 \text{ cm}^{-1}$ gefunden. Diesen Wert (in C₆H₆) erhalten wir auch für **15**, wobei darauf hinzuweisen ist, daß PiPr₃ (unser Ligand) und PMe_tBu₂ (Caulton's Ligand) fast den gleichen Kegelwinkel^[16] besitzen. Yamamoto et al. haben durch Einwirkung von Phenol auf [RuH₂(PMe₃)₄] den oktaedrischen Komplex [RuH(OC₆H₅)(PMe₃)₄] synthetisiert^[17]. Die Koordinationszahl Sechs läßt sich hier wahrscheinlich deshalb realisieren, weil PMe₃ deutlich kleiner als PiPr₃ oder PMe_tBu₂ ist.

Die Umsetzungen von **14** mit NaSC₆H₅ bzw. NaSC₆F₅ in CH₂Cl₂/Aceton führen zu den Hydrido(thiophenolato)-Verbindungen **18** und **19**. Es sind orangefarbene kristalline Feststoffe, die in ihren Eigenschaften (Löslichkeit, Oxidationsempfindlichkeit) den Osmium-Komplexen **10** und **11** ähnlich sind. Während die Lage des Hydrido-Signals in den ¹H-NMR-Spektren von **2** und **10** nur wenig differiert ($\Delta\delta = 1.3$), ist ein erheblicher Unterschied in der chemischen Verschiebung für das Resonanzsignal des Hydrido-Signals in den Spektren von **15** und **18** ($\Delta\delta \approx 6.2$) festzustellen. Ein Hydrido(thiophenolato)ruthenium-Komplex der Zusammensetzung [RuH(SC₆H₅)(PMe₃)₄], strukturell vergleichbar mit der oben erwähnten Phenolato-Verbindung [RuH(OC₆H₅)(PMe₃)₄], ist von Bergman et al. kürzlich hergestellt worden^[18]; ein ebenfalls sechsfach koordinierter Pentafluorphenolatruthenium-Komplex [Ru(η^2 -SC₆F₅)(η^1 -SC₆F₅)₂(PMe₂Ph)₂] mit im Festzustand unterschiedlich koordinierten SC₆F₅-Liganden wurde von Richards et al. beschrieben^[19]. **19** reagiert mit CS₂ unter Insertion (siehe Schema 3). Die Erhöhung der Koordinationszahl von Fünf (in **19**) auf Sechs (in **20**) ist auch hier an der Verschiebung des Hydrido-Signals zu deutlich tieferem Feld (**19**: $\delta = -22.51$; **20**: $\delta = -12.40$) gut zu erkennen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 347) und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung sowie der Degussa AG für wertvolle Chemikalienspenden. Für die Massenspektren sind wir Frau Dr. G. Lange und Herrn E. Dadrach, für Elementaranalysen und DTA-Messungen Frau R. Schedl, Frau U. Neumann und Herrn C. P. Kneis sowie für NMR-Spektren Frau M. L. Schäfer, Herrn C. Schlünken und Herrn Dr. W. Buchner zu Dank verbunden.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter gereinigtem N₂ und in N₂-gesättigten, sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen **1**^[1a] und **14**^[1a] wurden nach Literaturangabe synthetisiert. — Schmelzpunkte wurden durch DTA bestimmt. — ¹³C-NMR: Stets C,H-entkoppelt, vt = virtuelles Triplett, N = ³J(PH) + ⁵J(PH).

1. Synthese von [OsH(OC₆H₅)(CO)(PiPr₃)₂] (**2**): Eine Lösung von 190 mg (0.33 mmol) **1** in 10 ml Dichlormethan/Aceton (1:1) wird mit 40.0 mg (0.34 mmol) C₆H₅ONa versetzt. Nach 5stdg. Rühren bei Raumtemp. ist NMR-spektroskopisch von der Ausgangsverbindung nichts mehr nachweisbar. Das Solvens wird i. Vak. abdestilliert und der Rückstand mit 15 ml Benzol extrahiert. Der Extrakt wird i. Vak. auf ca. 0.5 ml eingengt und das Konzentrat mit 1 ml Methanol versetzt. Es bildet sich ein roter mikrokristalliner Feststoff, der einmal mit wenig kaltem Methanol gewaschen und

i. Hochvak. getrocknet wird; Ausb. 90.0 mg (43%). — MS (70 eV): $m/z = 634$ [M^+]. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2004$ cm^{-1} [$\nu(\text{OsH})$], 1884 [$\nu(\text{CO})$]. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = 7.03$ (m, 5H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$), 2.21 (m, 6H, PCHCH_3), 1.20 [dvt, $N = 14.0$, $J(\text{H,H}) = 7.3$ Hz, 18H, PCHCH_3], 1.14 [dvt, $N = 12.8$, $J(\text{H,H}) = 6.4$ Hz, 18H, PCHCH_3], -20.72 [t, $J(\text{P,H}) = 16.0$ Hz, 1H, OsH]. — $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 162.0 MHz): $\delta = 25.10$ (s, d in off-resonance). — $\text{C}_{25}\text{H}_{48}\text{O}_2\text{OsP}_2$ (632.4): ber. C 48.48, H 7.59; gef. C 48.21, H 7.74.

2. *Synthese von $[\text{OsH}(\text{OC}_6\text{F}_5)(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2]$ (3):* Eine Lösung von 150 mg (0.26 mmol) **1** in 10 ml Aceton wird mit 60.0 mg (0.29 mmol) $\text{C}_6\text{F}_5\text{ONa}$ versetzt. Nach 24stdg. Rühren bei Raumtemp. wird das Reaktionsgemisch zur Trockne gebracht und der Rückstand mit 40 ml Hexan extrahiert. Der Extrakt wird vom Solvens befreit, der Rückstand mit 0.5 ml kaltem Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet. Man erhält einen roten Feststoff; Ausb. 107 mg (57%). — IR (C_6H_6): $\tilde{\nu} = 1890$ cm^{-1} [$\nu(\text{CO})$]. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = 2.23$ (m, 6H, PCHCH_3), 1.15 [dvt, $N = 14.0$, $J(\text{H,H}) = 6.8$ Hz, 18H, PCHCH_3], 1.03 [dvt, $N = 13.6$, $J(\text{H,H}) = 6.8$ Hz, 18H, PCHCH_3], -31.71 [t, $J(\text{P,H}) = 22$ Hz, 1H, OsH]. — $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 162.0 MHz): $\delta = 46.47$ (s, d in off-resonance). — $\text{C}_{25}\text{H}_{43}\text{F}_5\text{O}_2\text{OsP}_2$ (722.8): ber. C 41.54, H 5.99; gef. C 41.36, H 6.11.

3. *Synthese von $[\text{OsH}(\eta^2\text{-OC}_6\text{Cl}_5)(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2]$ (4):* Eine Lösung von 150 mg (0.26 mmol) **1** in 12 ml Dichlormethan/Aceton (1:1) wird mit 75.0 mg (0.26 mmol) $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{ONa}$ versetzt. Sobald das Reaktionsgemisch nur noch schwach gelb ist (nach ca. 5 min), wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der Rückstand mit 20 ml Benzol extrahiert. Der Extrakt wird i. Vak. auf etwa 1 ml eingengt und das Konzentrat mit 10 ml 2-Propanol versetzt. Es bilden sich gelbe luftempfindliche Kristalle, die abfiltriert, mit kaltem Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet werden; Ausb. 201 mg (96%), Schmp. 150°C (Zers.). — MS (70 eV): $m/z = 804$ [M^+]. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1903$ cm^{-1} [$\nu(\text{CO})$]. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 2.31$ (m, 6H, PCHCH_3), 1.28 [dvt, $N = 13.6$, $J(\text{H,H}) = 7.2$ Hz, 18H, PCHCH_3], 1.15 [dvt, $N = 13.2$, $J(\text{H,H}) = 7.2$ Hz, 18H, PCHCH_3], -18.59 [t, $J(\text{P,H}) = 17.2$ Hz, 1H, OsH]. — $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 162.0 MHz): $\delta = 34.13$ (s, d in off-resonance). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100.6 MHz): $\delta = 183.1$ [t, $J(\text{P,C}) = 8.1$ Hz, CO], 161.62, 131.73, 128.13, 124.54, 119.73, 114.85 (jeweils s, $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{O}$), 25.35 [vt, $N = 24.6$ Hz, PCHCH_3], 19.86, 19.25 (jeweils s, PCHCH_3). — $\text{C}_{25}\text{H}_{43}\text{Cl}_5\text{O}_2\text{OsP}_2$ (804.7): ber. C 37.32, H 5.30; gef. C 37.08, H 5.24.

4. *Synthese von $[\text{OsH}(\eta^2\text{-S}_2\text{COC}_6\text{H}_5)(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2]$ (5):* Eine Lösung von 115 mg (0.18 mmol) **2** in 10 ml C_6H_6 wird mit einem Überschuß (0.5 ml) CS_2 versetzt und 30 min bei Raumtemp. gerührt. Das Solvens wird bis auf ca. 0.5 ml abdestilliert, und nach Zugabe von 5 ml Methanol werden orangefarbene Kristalle gefällt. Diese werden mit 0.5 ml Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet. Die Kristalle enthalten 3 Mol-Äquiv. Methanol; Ausb. 111 mg (87%). — IR (C_6H_6): $\tilde{\nu} = 1880$ cm^{-1} [$\nu(\text{CO})$]. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = 7.09$ (m, 5H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$), 2.54 (m, 6H, PCHCH_3), 1.29 [dvt, $N = 13.2$, $J(\text{H,H}) = 6.8$ Hz, 18H, PCHCH_3], 1.21 [dvt, $N = 12.8$, $J(\text{H,H}) = 6.8$ Hz, 18H, PCHCH_3], -13.85 [t, $J(\text{P,H}) = 20.0$ Hz, 1H, OsH]. — $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 162.0 MHz): $\delta = 24.78$ (s, d in off-resonance). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 100.6 MHz): $\delta = 229.9$ [t, $J(\text{P,C}) = 4.7$ Hz, CS_2], 184.78 [t, $J(\text{P,C}) = 10.1$ Hz, CO], 157.77, 129.68, 119.82, 115.91 (jeweils s, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$), 27.23 [vt, $N = 25.2$ Hz, PCHCH_3], 20.51, 19.42 (jeweils s, PCHCH_3). — $\text{C}_{26}\text{H}_{48}\text{O}_2\text{OsP}_2 \cdot 3 \text{CH}_3\text{OH}$ (804.6): ber. C 43.29, H 7.46; gef. C 43.32, H 7.52.

5. *Synthese von $[\text{OsH}(\eta^2\text{-S}_2\text{COC}_6\text{F}_5)(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2]$ (6):* Eine Lösung von 120 mg (0.21 mmol) **1** in 10 ml Dichlormethan/Aceton (1:1) wird mit 50.0 mg (0.24 mmol) $\text{C}_6\text{F}_5\text{ONa}$ versetzt und 5 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wird das Reaktionsgemisch zur Trockne gebracht und der Rückstand mit 10 ml Dichlormethan

extrahiert. Der Extrakt wird mit einem Überschuß (0.5 ml) CS_2 versetzt. Nach 30min. Rühren wird das Solvens bis auf ca. 0.5 ml entfernt, und durch Zugabe von 3 ml Methanol werden gelbe Kristalle gefällt; Ausb. 147 mg (88%). — Schmp. 120°C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1881$ cm^{-1} [$\nu(\text{CO})$]. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): 2.54 (m, 6H, PCHCH_3), 1.29 [dvt, $N = 13.6$, $J(\text{H,H}) = 7.2$ Hz, 18H, PCHCH_3], 1.22 [dvt, $N = 12.4$, $J(\text{H,H}) = 6.8$ Hz, 18H, PCHCH_3], -13.83 [t, $J(\text{P,H}) = 19.6$ Hz, 1H, OsH]. — $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 162.0 MHz): $\delta = 24.77$ (s, d in off-resonance). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 100.6 MHz): $\delta = 229.9$ [t, $J(\text{P,C}) = 4.7$ Hz, CS_2], 184.79 [t, $J(\text{P,C}) = 9.7$ Hz, CO], 148.60 (s, i-C, $\text{C}_6\text{F}_5\text{O}$), 27.23 [vt, $N = 25.5$ Hz, PCHCH_3], 20.50, 19.40 (jeweils s, PCHCH_3); Signale der *o*-, *m*- und *p*-C-Atome von C_6F_5 nicht genau lokalisierbar. — $\text{C}_{26}\text{H}_{43}\text{F}_5\text{O}_2\text{OsP}_2 \cdot \text{S}_2$ (798.9): ber. C 39.09, H 5.43; gef. C 39.04, H 5.30.

6. *Synthese von $[\text{OsH}(\text{OC}_6\text{H}_5)(\text{CO})(\eta^2\text{-O}_2)(\text{PiPr}_3)_2]$ (7):* Eine Lösung von 110 mg (0.19 mmol) **2** in 10 ml THF wird mit 30.0 mg (0.26 mmol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ versetzt und 4 h bei Raumtemp. gerührt. Das Reaktionsgemisch wird zur Trockne gebracht und der Rückstand mit 10 ml Hexan extrahiert. In den Extrakt wird so lange O_2 eingeleitet (ca. 3 min), bis ein farblos Niederschlag ausfällt. Dieser wird abfiltriert, zweimal mit je 1 ml Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet; Ausb. 106 mg (92%). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2092$ cm^{-1} [$\nu(\text{OsH})$], 1940 [$\nu(\text{CO})$], 836 [$\nu(\text{O}_2)$]. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 6.85$ (m, 5H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$), 2.81 (m, 6H, PCHCH_3), 1.96 [dvt, $N = 14.0$, $J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 18H, PCHCH_3], 1.89 [dvt, $N = 14.0$, $J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 18H, PCHCH_3], -1.89 [t, $J(\text{P,H}) = 29.2$ Hz, 1H, OsH]. — $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 162.0 MHz): $\delta = 30.30$ (s, d in off-resonance). — $\text{C}_{25}\text{H}_{48}\text{O}_4\text{OsP}_2$ (664.4): ber. C 45.19, H 7.23; gef. C 45.02, H 7.46.

7. *Synthese von $[\text{OsH}(\text{OC}_6\text{Cl}_5)(\text{CO})(\eta^2\text{-O}_2)(\text{PiPr}_3)_2]$ (8):* Eine Lösung von 80.0 mg (0.10 mmol) **4** in 5 ml Dichlormethan wird 8 h unter O_2 bei Raumtemp. gerührt. Danach wird die Lösung i. Vak. auf ca. 0.5 ml eingengt, und durch Zugabe von 2 ml Hexan wird ein weißer Feststoff gefällt; Ausb. 56.0 mg (67%). — IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 1946$ cm^{-1} [$\nu(\text{CO})$], 835 [$\nu(\text{O}_2)$]. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 90 MHz): $\delta = 2.91$ (m, 6H, PCHCH_3), 1.29 [dvt, $N = 14.0$, $J(\text{H,H}) = 7.1$ Hz, 18H, PCHCH_3], 1.19 [dvt, $N = 14.0$, $J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 18H, PCHCH_3], -2.32 [t, $J(\text{P,H}) = 20.8$ Hz, 1H, OsH]. — $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 36.2 MHz): $\delta = 29.95$ (s, d in off-resonance). — $\text{C}_{25}\text{H}_{43}\text{Cl}_5\text{O}_4\text{OsP}_2$ (836.7): ber. C 35.89, H 5.14; gef. C 36.12, H 5.62.

8. *Synthese von $[\text{OsCl}(\eta^2\text{-OC}_6\text{Cl}_5)(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2]$ (9):* Eine Lösung von 110 mg (0.14 mmol) **4** in 10 ml Dichlormethan wird 1 h unter Cl_2 bei Raumtemp. gerührt. Dann wird die hellgrüne Lösung i. Vak. auf ca. 0.5 ml eingengt, und durch Zugabe von 2 ml Hexan werden gelbe Kristalle gefällt. Diese werden mit 0.5 ml Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet; Ausb. 80.0 mg (70%). — IR (C_6H_6): $\tilde{\nu} = 1915$ cm^{-1} [$\nu(\text{CO})$]. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = 2.56$ (m, 6H, PCHCH_3), 1.25 [dvt, $N = 12.8$, $J(\text{H,H}) = 6.8$ Hz, 18H, PCHCH_3], 1.24 [dvt, $N = 14.0$, $J(\text{H,H}) = 7.2$ Hz, 18H, PCHCH_3]. — $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 162.0 MHz): $\delta = 2.91$ (s). — $\text{C}_{25}\text{H}_{42}\text{Cl}_6\text{O}_2\text{OsP}_2$ (839.1): ber. C 35.78, H 5.01; gef. C 35.59, H 5.33.

9. *Synthese von $[\text{OsH}(\text{SC}_6\text{H}_5)(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2]$ (10):* Eine Lösung von 285 mg (0.50 mmol) **1** in 12 ml Dichlormethan/Aceton (1:1) wird mit 80.0 mg (0.60 mmol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{SNa}$ versetzt. Nach 4stdg. Rühren bei Raumtemp. wird das Solvens i. Vak. abdestilliert und das Rohprodukt mit 20 ml Benzol extrahiert. Der Extrakt wird auf ca. 0.5 ml eingengt, und durch Zugabe von 5 ml Methanol werden orangefarbene luftempfindliche Kristalle gefällt. Die überstehende leicht dunkle Lösung wird abdekantiert, die Kristalle werden zweimal mit je 0.5 ml kaltem Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet; Ausb. 245 mg (76%). — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1875$ cm^{-1} [$\nu(\text{CO})$]. — $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400 MHz): $\delta = 7.12$ (m, 5H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$), 2.24 (m,

6H, PCHCH₃), 1.26 [dvt, $N=13.3$, $J(\text{H,H})=6.8$ Hz, 18H, PCHCH₃], 1.24 [dvt, $N=13.7$, $J(\text{H,H})=7.4$ Hz, 18H, PCHCH₃], -19.43 [t, $J(\text{P,H})=21.7$ Hz, 1H, OsH]. - ³¹P-NMR (CD₂Cl₂, 162.0 MHz): $\delta=46.20$ (s, d in off-resonance). - ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 100.6 MHz): $\delta=185.1$ [t, $J(\text{P,C})=10.2$ Hz, CO], 155.00 [t, $J(\text{P,C})=10.1$ Hz, *i*-C, C₆H₅S], 132.17, 127.61, 125.09 (jeweils s, C₆H₅S), 27.69 [vt, $N=26.1$ Hz, PCHCH₃], 20.96, 20.89 (jeweils s, PCHCH₃). - C₂₅H₄₈OOSp₂S (648.8): ber. C 46.28, H 7.46; gef. C 46.18, H 7.26.

10. *Synthese von [OsH(SC₆F₅)(CO)(PiPr₃)₂] (11)*: Eine Lösung von 121 mg (0.21 mmol) **1** in 10 ml Benzol wird tropfenweise mit 210 μl (0.21 mmol) einer 1 N Lösung von MeONa in Methanol und 30.0 μl (0.23 mmol) Pentafluorthiophenol versetzt. Nach 15 min. Rühren bei Raumtemp. wird das Reaktionsgemisch zur Trockne gebracht und der Rückstand mit 20 ml Benzol extrahiert. Der Extrakt wird i. Vak. auf ca. 1 ml eingengt und das Konzentrat mit 10 ml Methanol versetzt. Es bilden sich orangefarbene luftempfindliche Kristalle, die abfiltriert, mit 2 ml Methanol gewaschen und i. Hochvak. getrocknet werden; Ausb. 138 mg (89%). - IR (KBr): $\tilde{\nu}=1888$ cm⁻¹ [v(CO)]. - ¹H-NMR (C₆D₆, 400 MHz): $\delta=2.16$ (m, 6H, PCHCH₃), 1.14 [dvt, $N=14.0$, $J(\text{H,H})=7.2$ Hz, 36H, PCHCH₃], -21.17 [t, $J(\text{P,H})=16.0$ Hz, $J(\text{F,H})=2.0$ Hz, 1H, OsH]. - ³¹P-NMR (C₆D₆, 162.0 MHz): $\delta=45.56$ (s, d in off-resonance). - ¹³C-NMR (C₆D₆, 100.6 MHz): $\delta=182.92$ (br. s, CO), 27.62 (vt, $N=26.2$ Hz, PCHCH₃), 20.60, 20.31 (jeweils s, PCHCH₃); Signale der C₆F₅-Kohlenstoff-Atome nicht genau lokalisierbar. - ¹⁹F-NMR (C₆D₆, 376.5 MHz): $\delta=-168.92$ [dd, $J(\text{F},\text{F}_o)=J(\text{F},\text{F}_p)=18.8$ Hz, 2 F, *m*-C₆F₅S], -165.67 [t, $J(\text{F},\text{F}_m)=18.8$ Hz, 1 F, *p*-C₆F₅S], -138.70 (m, 2 F, *o*-C₆F₅S). - C₂₅H₄₃F₅OOSp₂S (738.9): ber. C 40.64, H 5.82; gef. C 40.82, H 6.95.

11. *Synthese von [OsH(η^2 -S₂CSC₆H₅)(CO)(PiPr₃)₂] (12)*: Eine Lösung von 150 mg (0.23 mmol) **10** in 10 ml Dichlormethan wird mit einem Überschuß (0.5 ml) CS₂ versetzt und 30 min bei Raumtemp. gerührt. Danach wird das Lösungsmittel bis auf ca. 0.5 ml i. Vak. abdestilliert. Durch Zugabe von 5 ml Methanol zu dem Konzentrat wird ein tieferer mikrokristalliner Feststoff gefällt; Ausb. 164 mg (98%). - MS (70 eV): $m/z=726$ [M⁺]. - IR (KBr): $\tilde{\nu}=2066$ cm⁻¹ [v(OsH)], 1888 [v(CO)], 937 [v(CS₂)]. - ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): $\delta=7.47$ (m, 5H, C₆H₅O), 2.59 (m, 6H, PCHCH₃), 1.32 [dvt, $N=12.0$, $J(\text{H,H})=5.1$ Hz, 36H, PCHCH₃], -13.57 [t, $J(\text{P,H})=20.4$ Hz, 1H, OsH]. - ³¹P-NMR (CD₂Cl₂, 162.0 MHz): $\delta=30.22$ (s, d in off-resonance). - ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 100.6 MHz): $\delta=223.71$ [t, $J(\text{P,C})=6.1$ Hz, CS₂], 185.29 [t, $J(\text{P,C})=9.1$ Hz, CO], 135.77, 130.07, 129.71, 129.16 (jeweils s, C₆H₅S), 20.67 [vt, $N=25.9$ Hz, PCHCH₃], 20.51, 19.36 (jeweils s, PCHCH₃). - C₂₆H₄₈OOSp₂S₃ (725.0): ber. C 43.07, H 6.67; gef. C 42.94, H 7.20.

12. *Synthese von [OsH(η^2 -S₂CSC₆F₅)(CO)(PiPr₃)₂] (13)*: Eine Lösung von 110 mg (0.15 mmol) **11** in 5 ml Benzol wird mit einem Überschuß (0.5 ml) CS₂ versetzt. Nach 30 min. Rühren bei Raumtemp. wird das Solvens bis auf ca. 0.5 ml abdestilliert. Nach Zugabe von 3 ml Methanol bilden sich rote Kristalle, die mit kaltem Methanol gewaschen und i. Hochvak. getrocknet werden; Ausb. 81.0 mg (78%). - IR (KBr): $\tilde{\nu}=2087$ cm⁻¹ [v(OsH)], 1890 [v(CO)]. - ¹H-NMR (C₆D₆, 400 MHz): $\delta=2.42$ (m, 6H, PCHCH₃), 1.07 [dvt, $N=13.6$, $J(\text{H,H})=6.8$ Hz, 18H, PCHCH₃], 1.05 [dvt, $N=14.0$, $J(\text{H,H})=7.2$ Hz, 18H, PCHCH₃], -13.48 [t, $J(\text{P,H})=20.0$ Hz, 1H, OsH]. - ³¹P-NMR (C₆D₆, 162.0 MHz): $\delta=31.04$ (s, d in off-resonance). - ¹³C-NMR (C₆D₆, 100.6 MHz): $\delta=214.48$ [t, $J(\text{P,C})=5.9$ Hz, CS₂], 184.51 [t, $J(\text{P,C})=9.1$ Hz, CO], 27.62 [vt, $N=25.7$ Hz, PCHCH₃], 20.42, 19.15 (jeweils s, PCHCH₃); Signale der C₆F₅-Kohlenstoff-Atome nicht genau lokalisierbar. - ¹⁹F-NMR (C₆D₆, 376.5 MHz): $\delta=-165.60$ [dd, $J(\text{F},\text{F}_o)=J(\text{F},\text{F}_p)=$

18.8 Hz, 2 F, *m*-C₆F₅S], -153.39 [t, $J(\text{F},\text{F})=18.8$ Hz, 1 F, *p*-C₆F₅S], -135.43 [m, 2 F, *o*-C₆F₅S]. - C₂₆H₄₃F₅OOSp₂S₃ (815.0): ber. C 38.30, H 5.28; gef. C 38.12, H 5.27.

13. *Synthese von [RuH(OC₆H₅)(CO)(PiPr₃)₂] (15)*: Eine Lösung von 320 mg (0.66 mmol) **14** in 15 ml Aceton wird mit 90.0 mg (0.78 mmol) C₆H₅ONa versetzt. Nach 24stdg. Rühren bei Raumtemp. wird das Reaktionsgemisch zur Trockne gebracht und der Rückstand mit 20 ml Dichlormethan extrahiert. Der Extrakt wird i. Vak. auf ca. 1 ml eingengt. Durch Zugabe von 5 ml Methanol bilden sich orangefarbene luftempfindliche Kristalle, die zweimal mit sehr wenig kaltem Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet werden; Ausb. 311 mg (75%). - IR (C₆H₆): $\tilde{\nu}=1898$ cm⁻¹ [v(CO)]. - ¹H-NMR (C₆D₆, 400 MHz): $\delta=6.94$ (m, 5H, C₆H₅O), 2.15 (m, 6H, PCHCH₃), 1.18 [dvt, $N=13.6$, $J(\text{H,H})=6.8$ Hz, 18H, PCHCH₃], 1.10 [dvt, $N=12.8$, $J(\text{H,H})=6.4$ Hz, 18H, PCHCH₃], -23.63 [t, $J(\text{P,H})=20.0$ Hz, 1H, RuH]. - ³¹P-NMR (C₆D₆, 162.0 MHz): $\delta=55.98$ (s, d in off-resonance). - ¹³C-NMR (C₆D₆, 100.6 MHz): $\delta=204.48$ [t, $J(\text{P,C})=10.6$ Hz, CO], 167.21, 129.37, 118.41, 114.97 (jeweils s, C₆H₅O), 24.71 [vt, $N=18.1$ Hz, PCHCH₃], 20.30 (s, PCHCH₃), 19.54 (s, PCHCH₃). - C₂₅H₄₈O₂P₂Ru (543.7): ber. C 55.23, H 8.90; gef. C 54.89, H 9.22.

14. *Synthese von [RuH(OC₆F₅)(CO)(PiPr₃)₂] (16)*: Eine Lösung von 320 mg (0.66 mmol) **14** in 15 ml Aceton wird mit 150 mg (0.73 mmol) C₆F₅ONa versetzt. Nach 48stdg. Rühren bei Raumtemp. wird das Reaktionsgemisch zur Trockne gebracht und der Rückstand mit 40 ml Hexan extrahiert. Der Extrakt wird vom Solvens befreit und der Rückstand mit 3 ml Methanol gerührt. Es bilden sich gelbe luftempfindliche Kristalle, die mit sehr wenig kaltem Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet werden; Ausb. 450 mg (93%). - MS (70 eV): $m/z=634$ [M⁺]. - IR (KBr): $\tilde{\nu}=1909$ cm⁻¹ [v(CO)]. - ¹H-NMR (C₆D₆, 400 MHz): $\delta=2.05$ (m, 6H, PCHCH₃), 1.15 [dvt, $N=14.0$, $J(\text{H,H})=7.2$ Hz, 18H, PCHCH₃], 1.01 [dvt, $N=12.8$, $J(\text{H,H})=6.8$ Hz, 18H, PCHCH₃], -23.05 [t, $J(\text{P,H})=J(\text{F,H})=20.0$ Hz, 1H, RuH]. - ³¹P-NMR (C₆D₆, 162.0 MHz): $\delta=54.92$ (s, d in off-resonance). - ¹³C-NMR (C₆D₆, 100.6 MHz): $\delta=204.65$ (s, CO), 148.71 (s, *i*-C, C₆F₅O), 25.02 [vt, $N=20.1$ Hz, PCHCH₃], 20.06, 19.28 (jeweils s, PCHCH₃); Signale der *o*-, *m*- und *p*-C₆F₅-Kohlenstoff-Atome nicht genau lokalisierbar. - C₂₅H₄₃F₅O₂RuP₂ (633.6): ber. C 47.39, H 6.84; gef. C 47.09, H 7.15.

15. *Synthese von [RuH(η^2 -OC₆Cl₅)(CO)(PiPr₃)₂] (17)*: Eine Lösung von 215 mg (0.45 mmol) **14** in 12 ml Dichlormethan/Aceton (1:1) wird mit 130 mg (0.45 mmol) C₆Cl₅ONa versetzt. Nach 10 min. Rühren bei Raumtemp. wird das Reaktionsgemisch zur Trockne gebracht und der Rückstand mit 15 ml Dichlormethan extrahiert. Danach wird die Lösung i. Vak. auf ca. 2 ml eingengt und das Konzentrat mit 2 ml Methanol versetzt. Es bilden sich hellgelbe luftempfindliche Kristalle, die zweimal mit je 1 ml kaltem Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet werden; Ausb. 327 mg (89%), Schmp. 186°C (Zers.). - MS (70 eV): $m/z=716$ [M⁺]. - IR (KBr): $\tilde{\nu}=2100$ cm⁻¹ [v(OsH)], 1911 [v(CO)]. - ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): $\delta=2.24$ (m, 6H, PCHCH₃), 1.31 [dvt, $N=13.4$, $J(\text{H,H})=6.9$ Hz, 18H, PCHCH₃], 1.19 [dvt, $N=13.4$, $J(\text{H,H})=6.9$ Hz, 18H, PCHCH₃], -15.78 [t, $J(\text{P,H})=19.6$ Hz, 1H, RuH]. - ³¹P-NMR (CD₂Cl₂, 162.0 MHz): $\delta=51.94$ (s, d in off-resonance). - ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 100.6 MHz): $\delta=204.93$ [t, $J(\text{P,C})=12.9$ Hz, CO], 161.41, 131.66, 128.75, 124.69, 119.69, 113.75 (jeweils s, C₆Cl₅O), 25.27 [vt, $N=19.6$ Hz, PCHCH₃], 20.15, 19.49 (jeweils s, PCHCH₃). - C₂₅H₄₃Cl₅O₂RuP₂ (715.9): ber. C 41.94, H 6.00; gef. C 41.75, H 5.95.

16. *Synthese von [RuH(SC₆H₅)(CO)(PiPr₃)₂] (18)*: Eine Lösung von 155 mg (0.32 mmol) **14** in 12 ml Dichlormethan/Aceton (1:3) wird mit 43.0 mg (0.33 mmol) C₆H₅SNa versetzt. Nach 3stdg. Rühren bei Raumtemp. wird das Reaktionsgemisch zur Trockne ge-

bracht und das Rohprodukt mit 20 ml Hexan extrahiert. Nach Abdampfen des Solvens von dem Extrakt erhält man orangefarbene Kristalle; Ausb. 155 mg (75%). — IR (C_6H_6): $\tilde{\nu} = 1890\text{ cm}^{-1}$ [$\nu(\text{CO})$]. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = 6.74$ (m, 5H, C_6H_5S), 2.23 (m, 6H, $PCHCH_3$), 1.23 [dvt, $N = 14.0$, $J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 36H, $PCHCH_3$], -17.01 [t, $J(\text{P,H}) = 20.0$ Hz, 1H, RuH]. — $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 162.0 MHz): $\delta = 58.98$ (s, d in off-resonance). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 100.6 MHz): $\delta = 206.44$ [t, $J(\text{P,C}) = 9.4$ Hz, CO], 152.97, 132.91, 127.17, 123.71 (jeweils s, C_6H_5S), 26.27 [vt, $N = 21.1$ Hz, $PCHCH_3$], 20.86, 20.34 (jeweils s, $PCHCH_3$). — $C_{25}H_{48}OP_2RuS$ (559.7): ber. C 53.65, H 8.64; gef. C 53.47, H 8.86.

17. *Synthese von $[RuH(SC_6F_5)(CO)(PiPr_3)_2]$ (19)*: Durchführung und Aufarbeitung wie unter 10. beschrieben, ausgehend von 102 mg (0.21 mmol) **14** und 30.0 μl (0.23 mmol) Pentafluororthiophenol. Man erhält orangefarbene Kristalle; Ausb. 117 mg (86%), Schmp. 87°C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2144\text{ cm}^{-1}$ [$\nu(\text{RuH})$], 1920 [$\nu(\text{CO})$]. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = 2.40$ (m, 6H, $PCHCH_3$), 1.15 [dvt, $N = 14.0$, $J(\text{H,H}) = 7.2$ Hz, 18H, $PCHCH_3$], 0.99 [dvt, $N = 12.8$, $J(\text{H,H}) = 8.0$ Hz, 18H, $PCHCH_3$], -22.51 [tt, $J(\text{P,H}) = 20.0$, $J(\text{F,H}) = 32.0$ Hz, 1H, RuH]. — $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 162.0 MHz): $\delta = 52.13$ (s, d in off-resonance). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 100.6 MHz): $\delta = 202.29$ [t, $J(\text{P,C}) = 8.3$ Hz, CO], 147.30 [d, $J(\text{F,C}) = 224.9$ Hz, $o\text{-}C_6F_5S$], 138.30 [d, $J(\text{F,C}) = 252.6$ Hz, $p\text{-}C_6F_5S$], 135.20 [d, $J(\text{F,C}) = 246.7$ Hz, $m\text{-}C_6F_5S$], 125.47 [t, $J(\text{F,C}) = 25.3$ Hz, $i\text{-}C_6F_5S$], 25.43 [vt, $N = 11.1$ Hz, $PCHCH_3$], 20.17, 19.22 (jeweils s, $PCHCH_3$). — $C_{25}H_{43}F_5OP_2RuS$ (649.8): ber. C 46.21, H 6.62; gef. C 46.40, H 6.73.

18. *Synthese von $[RuH(\eta^2\text{-}S_2\text{CSC}_6F_5)(CO)(PiPr_3)_2]$ (20)*: Durchführung und Aufarbeitung wie unter 12. beschrieben, ausgehend von 96 mg (0.15 mmol) **19** und 0.5 ml CS_2 . Man erhält orangefarbene Kristalle; Ausb. 86 mg (80%). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1895\text{ cm}^{-1}$ [$\nu(\text{CO})$]. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = 2.30$ (m, 6H, $PCHCH_3$), 1.20 [dvt, $N = 13.6$, $J(\text{H,H}) = 6.8$ Hz, 18H, $PCHCH_3$], 1.17 [dvt, $N = 13.2$, $J(\text{H,H}) = 7.2$ Hz, 18H, $PCHCH_3$], -12.40 [t, $J(\text{P,H}) = 24.0$ Hz, 1H, RuH]. — $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 162.0 MHz): $\delta = 58.54$ (s, d in off-resonance). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 100.6 MHz): $\delta = 219.09$ [t, $J(\text{P,C}) = 5.8$ Hz, CS_2], 206.41 [t, $J(\text{P,C}) = 13.1$ Hz, CO], 147.30 [d, $J(\text{F,C}) = 252.0$ Hz, $o\text{-}C_6F_5S$], 143.21 [d, $J(\text{F,C}) = 256.0$ Hz, $p\text{-}C_6F_5S$], 138.1 [d, $J(\text{F,C}) = 255.0$ Hz, $m\text{-}C_6F_5S$], 105.21 [dt, $^2J(\text{F,C}) = 21.1$ Hz, $^4J(\text{F,C}) = 3.5$ Hz, $i\text{-}C_6F_5S$], 27.08 [vt, $N = 20.8$ Hz, $PCHCH_3$], 20.35, 19.24 (jeweils s, $PCHCH_3$). — $^{19}\text{F-NMR}$ (C_6D_6 , 376.5 MHz): $\delta = -157.67$ [dd, $J(\text{F},F_o) = J(\text{F},F_p) = 20.7$ Hz, 2 F, $m\text{-}C_6F_5S$], -145.66 [t, $J(\text{F},F) = 20.7$ Hz, 1 F, $p\text{-}C_6F_5S$], -127.40 [d, $J(\text{F},F) = 20.7$ Hz, 2 F, $o\text{-}C_6F_5S$]. — $C_{26}H_{43}F_5OP_2RuS_3$ (725.9): ber. C 43.02, H 5.92; gef. C 43.21, H 6.11.

19. *Daten zur Kristallstrukturanalyse von **4***⁽²⁰⁾: Kristalle aus $CH_2Cl_2/2\text{-Propanol}$; Kristallgröße $0.3 \times 0.25 \times 0.5\text{ mm}$; Kristallsystem triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2); $Z = 2$; $a = 9.105(3)$, $b = 13.0883(7)$, $c = 13.257(1)$ Å; $\alpha = 91.800(5)$, $\beta = 92.46(2)$, $\gamma = 91.73(2)^\circ$; $V = 1576.7$ Å³; $d_{\text{ber.}} = 1.696\text{ g cm}^{-3}$; $Mo\text{-}K_\alpha$ ($\lambda = 0.71069$ Å); Graphitmonochromator, Zr-Filter (Faktor 15.41); Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer; ω/θ -Scan; Meßbereich $2\theta = 44^\circ$; gemessene Reflexe: 4150; unabhängige Reflexe: 3851, davon beobachtet: 3410 [$F_o > 3\sigma(F_o)$]; Lp- und empirische Absorptionskorrektur (Ψ -Scan-Verfahren; min. Transmission: 82.47%); Lösung der Struktur durch Direkte Methoden (SHELXS-86), anisotrope Verfeinerung der Nichtwasserstoff-Atome durch Methode der kleinsten Fehlerquadrate, Berechnung der Wasserstoff-Atompositionen nach

idealer Geometrie ($C\text{-H } 0.95$ Å), in die Strukturfaktor-Berechnung der letzten FMLS-Verfeinerung mit einbezogen; H1 (an Os gebunden) konnte nach einer FMLS-Verfeinerung ohne die berechneten H-Atome anhand einer Fourier-Analyse lokalisiert werden; $R = 0.021$; $R_w = 0.029$ [$w = 1/\sigma^2(F_o)$]; Reflex/Parameter-Verhältnis: 10.6; Restelektronendichte: $+0.62/-0.57\text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

* Herrn Professor Hartmut Börnighausen zum 60. Geburtstag gewidmet.

- ⁽¹⁾ ^(1a) M. A. Esteruelas, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *303*, 221–231. — ^(1b) H. Werner, M. A. Esteruelas, H. Otto, *Organometallics* **1986**, *5*, 2295–2299. — ^(1c) H. Werner, M. A. Esteruelas, U. Meyer, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 11–15. — ^(1d) M. A. Esteruelas, E. Sola, L. A. Oro, H. Werner, U. Meyer, *J. Mol. Catal.* **1989**, *53*, 43–52. — ^(1e) M. E. Esteruelas, C. Valero, L. A. Oro, U. Meyer, H. Werner, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1159–1160.
- ⁽²⁾ M. A. Esteruelas, E. Sola, L. A. Oro, U. Meyer, H. Werner, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1621–1622; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1563–1564.
- ⁽³⁾ ^(3a) H. Werner, U. Meyer, M. A. Esteruelas, E. Sola, L. A. Oro, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *366*, 187–196. — ^(3b) H. Werner, U. Meyer, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 2097–2107. — ^(3c) A. Andriollo, M. A. Esteruelas, U. Meyer, L. A. Oro, R. A. Sanchez-Delgado, E. Sola, C. Valero, H. Werner, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7431–7437.
- ⁽⁴⁾ ^(4a) H. E. Bryndza, L. K. Fong, R. A. Paciello, W. Tam, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1444–1456. — ^(4b) H. E. Bryndza, W. Tam, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1163–1188.
- ⁽⁵⁾ R. D. Simpson, R. G. Bergman, *Organometallics* **1992**, *11*, 4306–4315; dort zit. Lit.
- ⁽⁶⁾ I. Saura-Llamas, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2136–2144; dort zit. Lit.
- ⁽⁷⁾ ^(7a) H. Werner, J. Wolf, A. Höhn, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *287*, 395–407. — ^(7b) H. Werner, A. Höhn, M. Dziallas, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1112–1114; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 1090–1092. — ^(7c) A. Höhn, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *382*, 255–272. — ^(7d) H. Werner, A. Höhn, M. Schulz, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 777–781.
- ⁽⁸⁾ M. Aracama, M. A. Esteruelas, F. J. Lahoz, J. A. Lopez, U. Meyer, L. A. Oro, H. Werner, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 288–293.
- ⁽⁹⁾ D. Cruz-Garriz, S. Gelover, H. Torrens, J. Leal, R. L. Richards, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 2393–2396.
- ⁽¹⁰⁾ H. Werner, B. Weber, O. Nürnberg, J. Wolf, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1105–1107; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1025–1027.
- ⁽¹¹⁾ O. Nürnberg, Dissertation, Universität Würzburg, **1993**.
- ⁽¹²⁾ L. G. Kuzmina, Yu. T. Struchkov, *Koord. Chim.* **1988**, *14*, 1262–1267; *Sov. J. Coord. Chem.* **1988**, *14*, 712–717.
- ⁽¹³⁾ A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Clarendon Press, Oxford, **1984**, Kap. 25.
- ⁽¹⁴⁾ M. Biagini Cingi, A. M. Manotti Lanfredi, A. Tiripicchio, J. Reedijk, R. van Landschoot, *Inorg. Chim. Acta.* **1980**, *39*, 181–186.
- ⁽¹⁵⁾ J. T. Poulton, K. Folting, W. E. Streib, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3190–3191.
- ⁽¹⁶⁾ C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313–348.
- ⁽¹⁷⁾ K. Osakada, K. Ohshiro, A. Yamamoto, *Organometallics* **1991**, *10*, 404–410.
- ⁽¹⁸⁾ R. G. Bergman, M. J. Burn, unveröffentlichte Ergebnisse; wir danken Professor Bergman für diese Mitteilung.
- ⁽¹⁹⁾ R. M. Catala, D. Cruz-Garriz, A. Hills, D. L. Hughes, R. L. Richards, P. Sosa, H. Torrens, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 261–262.
- ⁽²⁰⁾ Weitere Angaben zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57305, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[75/93]